



特許庁

特許 (I)

(2000A)

昭和48年5月22日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

透明性の改良されたポリプロピレン組成物の製造方法

2. 発明者

住所 神奈川県川崎市高津区北見方604番地

氏名 横田 昌久 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 鈴木 治雄

4. 代理人 (郵便番号 105)

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

昭和電工株式会社内

氏名 (7118) 弁護士 鈴木 杏一

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-6650

③ 公開日 昭50.(1975) 1.23

② 特願昭 48-56280

② 出願日 昭48.(1973) 5.22

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7016 48

6692 48

250C111.12

250A295.2

明 細 書

1. 発明の名称

透明性の改良されたポリプロピレン組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレンの成形温度領域において不融解性のカルボン酸の金属塩0.02~1.0重量%と微粉末のアルミナおよび/またはシリカ0.02~0.80重量%をポリプロピレンに配合することを特徴とする透明性の改良されたポリプロピレン組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性の改良されたポリプロピレン組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、「ポリプロピレンの成形温度領域において不融解性のカルボン酸の金属塩」(以下「造核剤」と云う)と微粉末のアルミナおよび/またはシリカをポリプロピレンに配合することを特徴とする透明性の改良されたポリプロピレン組成物の製造方法に関する。

結晶性ポリプロピレンは加工性が良好なことで、柔軟性がすぐれていること、軟化点が高いことにより工業的に生産され、フィルム状、ボード状、繊維状、その他の形状に成形加工され、各種容器、フィルムおよびその二次加工品、電気器具部品などに広く用いられている。

しかしながら、結晶性ポリプロピレンは高い結晶性のために、透明性および耐衝撃性は必ずしも満足すべきものではない。

透明性を改良する方法として、たとえば少量の飽和脂肪族または芳香族ジカルボン酸、置換分として環構造含有の四個までの炭素原子を有する飽和脂肪族モノカルボン酸およびカルボキシル基が環の一部である炭素原子に直接連結するモノカルボン酸のごときカルボン酸あるいはそれらの無水物、環炭素原子に結合したカルボキシル基を有するモノカルボン酸および脂肪族炭素原子に結合したカルボキシル基を有する環-置換脂肪族モノカルボン酸のごときモノカルボン酸の金属塩、ジカ

ルボン酸および／または環構造を含むモノカルボン酸の塩基性アルミニウム塩、ステアリン酸カルシウム塩とポリオキシエチレン系非イオン活性剤からなる混合物、脂肪族ジカルボン酸、環状構造を含むモノカルボン酸と三価の金属塩ならびに飽和脂肪族ジカルボン酸もしくはその無水物、オルソ芳香族ジカルボン酸もしくはその無水物またはアルキル化芳香族モノカルボン酸とりん酸アルミニウムからなる組成物のごとき造核剤を結晶性ポリプロピレンに配合することとは周知である（特公昭39-1809号、特公昭39-14062号、特公昭39-29186号、特公昭39-29187号、特公昭40-1652号および特公昭40-18654号各公報参照）。しかし前記造核剤を結晶性ポリプロピレンに配合した場合、一般に結晶性ポリプロピレンを融解する温度範囲（たとえば170-350℃）において融点を持たない不融解性の塩であることが多い。市販の前記金属塩（造核剤）を単に結晶性ポリプロピレンに添加しても、造核剤が均一に分散した成形品が得られない。す

なわち、市販品の粒径分布が不均一であり、一次粒子が凝集した二次粒子がポリマー相中に存在していることにより透明度が改善されにくく、場合により、巨視的にも不均一な斑点としてあらわれるため、美観をそこなうことが多い。

さらに、耐衝撃性を改良する方法として、ポリブタジエンゴム、スチレン-ポリブタジエン共重合ゴム（SBR）、スチレン-ポリブタジエンブロック共重合ゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム（EP）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム（EPDM）のごときゴム状物（特公昭38-8717号、特公昭35-7088号、特公昭41-2904号、特公昭41-9794号および特公昭43-2565号の各公報など参照）またはポリエチレン（たとえば特公昭35-4784号、特公昭36-12788号および特公昭36-12787号の各公報など参照）を配合することはよく知られている。

しかし得られる配合物は結晶性ポリプロピレンの特徴である高い剛性率や硬度が損われるばかり

でなく、透明性も低下し、配合割合によつては白化する現象が見られることはしばしばである。

本発明者らは、耐衝撃性および剛性のとき機械的特性が改良されているばかりでなく、透明性がすぐれているポリプロピレン組成物の製造方法について種々探索した結果、カルボン酸の金属塩と微粉末のアルミナおよび／またはシリカをポリプロピレンに配合することにより、著しく透明性がすぐれているばかりでなく、耐衝撃性、剛性および引張強度のとき機械的特性がすぐれているポリプロピレン組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明において使用される造核剤は前記結晶性ポリプロピレンを融解し成形する温度領域（一般には170-350℃）で不融解性の造核剤である。一般に使用されている造核剤の具体例としては、「福本修著、化学工業 第18巻、12月号、第39頁～第42頁、（1967年）」に記載されているが、そのうち前記条件に適合されるものを選択すればよい。具体的には脂肪族ジカルボン酸、

芳香族カルボン酸もしくは芳香族ジカルボン酸の金属塩またはそれらのアルキル核置換誘導体の金属塩である。その一例として、アジピン酸もしくはセバシン酸のナトリウム塩、カリウム塩またはアルミニウム塩、安息香酸のナトリウム塩またはカリウム塩、ジ-パラ-第三級ブチル-安息香酸のアルミニウム塩、パラ-第三級ブチル-安息香酸のナタン塩、パラ-第三級ブチル-安息香酸のクロム塩およびモノフェニル酢酸のアルミニウム塩などがあげられる。

この造核剤は市販されているカルボン酸の金属塩をそのまま使用してもよいが、さらに粉末処理を行ない、その平均粒径が100ミクロン以下のものが好ましく、特に5-50ミクロンのものが好適である。平均粒径が100ミクロン以上のものを使用した場合、得られるポリプロピレンの組成物を成形すると、その表面が細かい凝集粒子の斑点を生じるため好ましくない。

この造核剤の配合割合は得られるポリプロピレン組成物の0.02-1.0重量%であり、0.05-0.20

重量多が好ましい。造核剤の配合割合が0.02重量多以下では、透明性の改良効果が少ない。一方、1.0重量多以上では、混合度が極めて良好でない限り、凝集粒子の底点を生じ、かえつて透明度が低下する。

造核剤と併用される微粉末のシリカおよびアルミナはいずれも湿式法あるいは乾式法により工業的に広く生産されているものである。このシリカおよびアルミナは細かい粒子のものが好ましく、それらの平均粒径が5ミクロン以下のものが好ましく、特に1ミクロン以下のものが好適である。平均粒径が比較的大きい場合、併用される造核剤の核形成効果~~効果~~が小さい。

このシリカおよび/またはアルミナの配合割合は得られる組成物の0.02~0.30重量多であり、特に0.05~0.15重量多が好ましい。シリカおよび/またはアルミナの配合割合が0.02重量多以下では、造核剤単独に配合した場合と透明度があり変わらないし、一方、0.20重量多以上では、独立したシリカまたはアルミナ量とともに次第に造

核剤単独の時より漸次透明度が低下する。

本発明において使用されるポリプロピレンは沸騰n-ヘプタン抽出残分が70%以上の結晶性のものであり、遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする立体特異性触媒（いわゆるチーグラー・ナッタ（Ziegler-Natta）触媒）を用いて製造される結晶性のポリプロピレンであり、工業的に生産され、広く多方面にわたり使用されていることは周知である。本発明を実施するにあつてはプロピレンの単重合体でもよいが、プロピレンを主成分とし、少量の他の α -オレフィン（エチレンも含む）をコモノマーとするランダムまたはブロック共重合体を使用してもよい。

結晶性ポリプロピレンと前記造核剤と微粉末のシリカおよび/またはアルミナを混合する方法としては当業界において一般に使用されているヘンツェル型ミキサー、V型ミキサー、リボン型ブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダーおよび押出機のごとき混合機を用いて所定時間混合（ブレンド）し、通常の押出機によりペレ

ット状として使用されるが、粉末状のまま直接ロール加工や真空成形などに使用することもできる。一方、ペレット状物は、射出成形、押出成形、中空吹込成形およびインフレーション成形のごとき成形法により各種形状物に成形加工することができる。

本発明で得られる組成物は透明性がすぐれているばかりでなく、表面の光沢および耐衝撃性のごとき機械的強度も向上することができる。

本発明で得られる組成物はそのまま使用してもよいが、その用途に応じてポリオレフィン、特にポリプロピレンに一般に添加されている酸素、オゾン、光（紫外線）および熱に対する安定剤、難燃化剤、滑剤ならびに帯電防止剤のごとき添加剤を配合することにより、一層その効果を発揮することができる。これらの配合物もまた本発明に含まれる。

本発明で得られる組成物は前記のごとき利点を有し、前記のごとき成形法により種々の形状に成形加工することができるが、その一例として、フ

イルムおよび袋のごときその二次加工物、シートならびにびんおよびコップのごとき容器類があげられる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

なお、実施例および比較例において、数値を測定するにあたり、得られた組成物から厚さ1mmの金わくを用い、230°Cの熱プレス機で5分間予熱し、脱気した後、50kg/cm²に加圧し、5分間保持した後、水冷却プレス機に移し、50kg/cm²に加圧し、厚さ1mmのプレスシートを作成した。一方、240°Cに設定した5オンスの射出成形機を用い、10mm×10mm×2mmのプレートを作成した。上記の方法で得られたプレスシートおよびプレートをASTM D-1003-52の方法にもとづいて測定した。引張降伏強度はASTM D-638-58Tの方法にもとづいて測定した。曲げ剛性率はASTM D-747-61Tの方法にもとづいて測定した。アイゾット衝撃強度はASTM D-256-58Tの方法にもとづいて測定した。

メルトフローインデックスはASTM D-1238-65Tの方法にもとずき、230°Cの温度、荷重2.16kgにおいて測定した。ヘプタンインデックスは沸騰n-ヘプタンの抽出残分のパーセントである。

実施例 1

安定剤として、テトラキス〔メチレン-8-(3', 5'-ジ-第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン〔テバ・ガイギー社製、商品名 イルガノックス(Irganox) 1010〕を0.07重量%含有し、メルトフローインデックスが2.0g/10分、密度が0.910g/cm³ヘプタンインデックスが95.3%のポリプロピレン〔昭和油化社製、商品名 ショウアロマー〕粉末5kg、ハンマー型粉砕機を用いて110m/秒の周速で粉砕した安息香酸ナトリウム〔平均粒径15ミクロン〕5gおよびシリカ〔平均粒径80ミリミクロン〕5gを内容積20ℓのヘンシェルミキサー〔回転数1400回/分〕に供給し、3分間混合した。得られた混合物を内径40mmの押

出機を用いて220°Cで混練しながら押出し、ペレットを作成した。このペレットを温度230°C、50kg/cm²の加圧下で熱プレス機を用い、5分間熱プレスを行ない、厚さ1mmのシートを作成した。得られたシートの曇価は3.6%であつた。一方、このペレットを240°Cで射出成形を行ない、10cm×10cm×2mmのプレートを作成した。得られたプレートの曇価は4.3%であつた。

比較例 1

実施例1において使用した安息香酸ナトリウムを添加しなかつたほかは、実施例1と同様にヘンシェルミキサーで混合した。得られた混合物を実施例1と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートの曇価は5.5%であつた。

比較例 2

実施例1においてシリカを添加しなかつたほかは、実施例1と同様にヘンシェルミキサーで混合した。得られた混合物を実施例1と同様に押出機

を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートの曇価は4.6%であつた。

実施例 2

実施例1において使用したシリカの添加量を2.5%にかえたほかは、実施例1と同様にヘンシェルミキサーで混合した。得られた混合物を実施例1と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートの曇価は4.0%であつた。

実施例 3

実施例1において使用したシリカの添加量を10%にかえたほかは、実施例1と同様にヘンシェルミキサーで混合した。得られた混合物を実施例1と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例1と同様にシートを作成した。得られたシートの曇価は4.2%であつた。

実施例 4

エチレンを3.3重量%含有するプロピレン・エチレンランダム共重合体〔メルトフローインデックス 1.2g/10分、密度 0.890g/cm³〕の粉末5kg、平均粒径0.7ミクロンのアルミナ5gおよび平均粒径15ミクロンのパラ-第三級ブチル-安息香酸のアルミニウム塩10gを実施例1と同様にヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を実施例1と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例1と同様にプレス成形を行ないシートを作成した。得られたシートの曇価は2.5%であつた。引張降伏強度は248kg/cm²であつた。曲げ剛性率は 8.54×10^3 kg/cm²であり、アイソット衝撃強度は6.5kg・cm/cm²-ノッチであつた。

比較例 3

実施例4において使用したパラ-第三級ブチル-安息香酸のアルミニウム塩を添加しなかつたほかは、実施例4と同様にヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を実施例4と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成し

た。このペレットを実施例4と同様にプレス成形を行ないシートを作成した。得られたシートの疊価は54多であり、引張降伏強度は205 kg/cm²であつた。曲げ剛性率は 7.14×10^3 kg/cm²であり、アイゾット衝撃強度は4.6 kg・cm/cm²-ノツテであつた。

比較例 4

実施例4において使用したアルミナを添加しなかつたほかは、実施例4と同様にヘンシエルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を実施例4と同様に押出機を用いて混練しながらペレットを作成した。このペレットを実施例4と同様にプレス成形を行ないシートを作成した。得られたシートの疊価は30多であり、引張降伏強度は240 kg/cm²であつた。曲げ剛性率は 8.4×10^3 kg/cm²であり、アイゾット衝撃強度は5.4 kg・cm/cm²-ノツテであつた。

実施例 5

メルトフローインデックスが2.0 g/10分、密度が0.902 g/cm³、ヘプタインデックスが95.0%

のポリプロピレン(実施例1と同様に安定剤を含有)の粉末5 kg、平均粒径50ミリミクロンのアルミナ5 gおよびアジピン酸ナトリウム7.5 gを実施例1と同様にヘンシエルミキサーで混合した。この混合物を実施例1と同様に射出成形を行ない、プレートを作成した。得られたプレートの疊価は35多であつた。

比較のために、アルミナを混合しなかつたほかは、上記と同様に混合した。この混合物を同様に射出成形を行ない、プレートを作成した。得られたプレートの疊価は40多であつた。

実施例 6

メルトフローインデックスが1.5 g/10分、密度が0.899 g/cm³、ヘプタインデックスが87.0多およびエチレンを8重量多含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体(実施例1と同様に安定剤を含有)5 kg、平均粒径30ミリミクロンのシリカ5 gおよびモノフェニル酢酸のアルミニウム塩10 gを実施例1と同様にヘンシエルミキサーで混合した。この混合物を実施例1と

同様に射出成形を行ない、プレートを作成した。得られたプレートの疊価は42多であつた。

比較のために、シリカを混合しなかつたほかは、上記と同様に混合した。この混合物を同様に射出成形を行ない、プレートを作成した。得られたプレートの疊価は49多であつた。

出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁護士 鈴木杏一

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 願 書 関 本 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

住 所 神奈川県横浜市戸塚区中田町
170-74

氏 名 細 金 忠 幸

住 所 神奈川県横浜市鶴見区上末吉

二丁目2番6号

氏 名 玉 野 秀 樹

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**